INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C11D 3/39

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/11129

니

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

2. März 2000 (02.03.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/05699

(22) Internationales Anmeldedatum:

6. August 1999 (06.08.99)

(30) Prioritätsdaten:

98810811.4

19. August 1998 (19.08.98)

FP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAZENKAMP, Menno [NL/CH]; Fatiostrasse 14, CH-4056 Basel (CH). DUBS, Marie-Josée [FR/FR]; 49, rue Jean-Jacques Henner, F-68130 Wittersdorf (FR). BACHMANN, Frank [DE/DE]; Lehener Strasse 148, D-79106 Freiburg (DE). SCHLIN-GLOFF, Gunther [CH/CH]; Dinkelbergstrasse 64, CH-4125 Riehen (CH). ALLEMANN, Rachel [FR/FR]; 2, rue Eugène Charon, F-68300 Saint-Louis (FR). DANNACHER, Josef [CH/CH]; Bachofenstrasse 25, CH-4053 Basel (CH).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: MANGANESE COMPLEXES AS CATALYSTS FOR PEROXYGENATED COMPOUNDS TO CLEAN HARD SURFACES, ESPECIALLY DISHES
- (54) Bezeichnung: MANGANKOMPLEXE ALS KATALYSATOREN FÜR PERSAUERSTOFFVERBINDUNGEN ZUR REINIGUNG VON HARTEN OBERFLÄCHEN INSBESONDERE VON GESCHIRR

(57) Abstract

Manganese complexes of formula (1) or (2) are used as activators for peroxygenated compounds dishwashing in detergents, wherein Y represents linear or branched alkylene of formula $-C(R_1)_2]_m$ m is a whole number ranging from 2-8 and the radicals independently represent from each other hydrogen or C1-C4-alkyl, -CX-CX-, whereby X is cyano, linear or branched C1-C8 -alkyl or di-(linear or branched C₁-C₈ alkyl)-amino; -(CH₂)_q-NR₁-(CH₂)_q-, wherein R₁ has the meaning thus cited

and q is 1, 2, 3 or 4 or stands for a 1,2-cyclohexylene or 1,2 phenyl radical of formula (a) or (b), wherein R₈ represents hydrogen, CH₂OH, CH₂NH₂ or SO₃M, wherein M represents hydrogen, an alkaline metal atom, ammonium or the cation of an organic amine, R⁵ and R⁶ represent independently from each other hydrogen, linear or branched C₁-C₄-lkyl; linear or branched C₁-C₈alkene-R₂, wherein R₂ is OR₁, COOR₁ or NR₃R₄, unsubstituted aryl or aryl that is substituted by cyano, halogen, OR₁, COOR₁, nitro, linear or branched C₁-C₈-alkyl, NR₃R₄, wherein R₃ and R₄ mean independently from each other hydrogen or linear or branched C₁-C₁₂-alkyl; or substituted by -N⁴R₁R₃R₄, wherein R₁, R₃, R₄ have the meanings thus cited, the radicals R₇ represent independently from each other hydrogen or C₁-C₄ alkyl, Z₁ and Z₂ represent independently from each other hydrogen, hydroxy, C₁-C₄ alkoxy or di-(C₁-C₄-alkyl)amino and A stands for a charge-equalising anion ligand.

(57) Zusammenfassung

Als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Geschirrspülmitteln werden Mangankomplexe der Formel (1) oder (2) eingesetzt, worin Y lineares oder verzweigtes Alkylen der Formel –[C(R₁)₂]_m bedeutet, wobei m eine ganze Zahl von 2 bis 8 bedeutet und R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁–C₄–Alkyl ist, –CX=CX-, worin X Cyano, lineares oder verzweigtes C₁–C₈–alkyl oder Di-(lineares oder verzweigtes C₁–C₈–alkyl) amino ist; –(CH₂)_q–NR₁–(CH₂)_q–, worin R₁ die angegebene Bedeutung hat und q 1, 2, 3 oder 4 ist; oder einen 1,2–Cyclohexylen– oder 1,2–Phenylenrest der Formeln (a) oder (b), worin R₈ Wasserstoff, CH₂OH, CH₂NH₂ oder SO₃M bedeutet, wobei M Wasserstoff, ein Alkalimetall Atom, Ammonium oder das Kation eines organischen Amins darstellt, R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁–C₈–alkylene–R₂, worin R₂ OR₁, COOR₁ oder NR₃R₄ ist, unsubstituiertes Aryl oder Aryl bedeuten, das substituiert ist durch Cyano, Halogen, OR₁, COOR₁, Nitro, lineares oder verzweigtes C₁–C₈–alkyl, NR₃R₄, worin R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C₁–C₁–alkyl bedeuten; oder durch –N⁶R₁R₃R₄, worin R₃ und R₄ die angegebenen Bedeutungen besitzen, R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁–C₄–alkyl, Z₁ und Z₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, C₁–C₄ Alkoxy oder Di–(C₁–C₄–alkyl)amino, und A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakci
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadachikistan
BE	Belgien :	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel .	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA -	Kanada .	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Victnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumanien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation	•	•
DE	Deutschland	ш	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dānemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		-

MANGANKOMPLEXE ALS KATALYSATOREN FÜR PERSAUERSTOFFVERBINDUNGEN ZUR REINIGUNG VON HARTEN OBERFLÄCHEN INSBESONDERE VON GESCHIRR

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten Mangankomplexen als Katalysatoren für Reaktionen mit Persauerstoffverbindungen zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen an harten Oberflächen. Reinigungsmittel für harte Oberflächen, die derartige Katalysatoren enthalten, stellen einen weiteren Erfindungsgegenstand dar.

Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab. So erzielt man beispielsweise mit H₂O₂ oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80° C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden. für die zahlreiche Vorschläge in der Literatur bekannt geworden sind. Es handelt sich vor allem um Verbindungen aus den Stoffklassen der N- oder O-Acviverbindungen. beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin. acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, ausserdem um Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid. Carbonsäureester. insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wässriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, dass bereits bei Temperaturen um 60° C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95° C eintreten.

Auch diese Temperaturen sind für das manuelle Reinigen harter Oberflächen, beispielweise von Geschirr, noch zu hoch und werden normalerweise auch in maschinellen Geschirrspülverfahren nicht immer erreicht. Im Bemühen um energiesparende Verfahren zum maschinellen Reinigen von Geschirr gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen von unterhalb 60° C, insbesondere unterhalb 50° C bis hinunter zur Kaltwassertemperatur, an Bedeutung.

Bei diesen niedrigen Temperaturen lässt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach, besonders bei schwer bleichbaren Anschmutzungen, wie beispielsweise Teerückständen auf Porzellan oder Glas. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne dass bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre.

Ein Ansatzpunkt dazu könnte sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und -komplexen als sogenannte Bleichkatalysatoren ergeben. Aus DE-A-195 29 904 und WO 97/07191 sind bereits Reinigungsmittel für Geschirr bekannt, die Übergangsmetallkomplexe vom Salen-Typ als Aktivator für Persauerstoffverbindungen enthalten. Auch diese vermögen jedoch noch nicht, allen Anforderungen gerecht zu werden.

Es wurde nun gefunden, dass überraschenderweise Mangankomplexe der nachstehenden Formeln eine deutlich verbesserte bleichkatalysierende Wirkung auf gefärbte Anschmutzungen haben, die sich an harten Oberflächen befinden. Werden diese Komplexe in katalytischen Mengen zu einem Geschirrspülmittel gegeben, das eine Persauerstoffverbindung und gegebenenfalls TAED (N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin) enthält, so werden Teeanschmutzungen an Porzellan bei 45° C in der Geschirrspülmaschine weitgehend entfernt. Dies gilt auch bei Verwendung von Hartwasser, wo bekanntlich die Entfernung von Teebelag schwieriger zu erreichen ist als in Weichwasser.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäss die Verwendung von Mangankomplexen der Formel (1) oder (2)

$$\begin{array}{c|c}
R_5 & & & \\
N - Y - N - R_6 \\
\hline
O - Mn - O \\
Z_1 & & Z_2
\end{array}$$
(1)

oder

worin

Y lineares oder verzweigtes Alkylen der Formel -[C(R₁)₂]_m bedeutet, wobei m eine ganze Zahl von 2 bis 8 bedeutet und R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, -CX=CX-, worin X Cyano, lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl oder Di-(lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl-amino ist; -(CH₂)_q-NR₁-(CH₂)_q-, worin R₁ die angegebene Bedeutung hat und q 1, 2, 3 oder 4 ist; oder einen 1,2-Cyclohexylen- oder 1,2-Phenylenrest der Formel

worin R₈ Wasserstoff, CH₂OH, CH₂NH₂ oder SO₃M bedeutet, wobei M Wasserstoff, ein Alkalimetall Atom, Ammonium oder das Kation eines organischen Amins darstellt, R₅ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₄-alkyl; lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkylene-R₂, worin R₂ OR₁, COOR₁ oder NR₃R₄ ist, unsubstituiertes Aryl oder Aryl bedeuten, das substituiert ist durch Cyano, Halogen, OR₁, COOR₁, Nitro, lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl, NR₃R₄, worin R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C₁-C₁₂-alkyl bedeuten, oder durch -N[®]R₁R₃R₄, worin R₁, R₃ und R₄ die angegebenen Bedeutungen besitzen, R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

Z₁ und Z₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₄ Alkoxy oder Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, und

A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht,

als Katalysatoren für Reaktionen mit Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, wobei in den Verbindungen der Formel (1) nicht alle Substituenten Z_1 , Z_2 , R_5 und R_6 gleichzeitig Wasserstoff sein dürfen, wenn Y 1,2-Phenylen ist.

Zu den bevorzugten Verbindungen gemäss Formel (1) gehören solche, in denen Z_1 und/oder Z_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Dimethylamino oder Diethylamino bedeuten.

Zu den bevorzugten Verbindungen gemäss Formel (1) und (2) gehören ferner solche, in denen Y Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1-Methyl-1,2-propylen, 2-Methyl-1,2-propylen, 1,2-Cyclohexylen oder 1,2-Phenylen bedeutet. Besonders bevorzugte Bedeutungen von Y sind Ethylen, 1,3-Propylen, 2-Methyl-1,2-propylen, 1,2-Cyclohexylen oder 1,2-Phenylen.

Bedeutet Y einen 1,2-Cyclohexylenrest, so kann dieser in jeder seiner stereoisomeren cis/trans-Formen vorliegen.

 $R_{\rm 5}$ und $R_{\rm 6}$ bedeuten unabhängig voneinander vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder unsubstituiertes Phenyl, insbesondere Wasserstoff.

Zu den Alklresten mit 1 bis 4 C-Atomen gehören insbesondere die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, iso-Butyl- und tert-Butyl-Gruppe.

Bevorzugte Bedeutungen von R1 sind Methyl oder vor allem Wasserstoff.

R7 bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl.

Rebedeutet vorzugsweise Wasserstoff.

Der ladungsausgleichende Anionligand A in den Verbindungen der Formel (1) und (2) kann ein- oder mehrwertig sein, wobei er im letzteren Fall entsprechend mehrere Manganatome mit den genannten organischen Liganden neutralisieren kann. Vorzugsweise handelt es sich um ein Halogenid, insbesondere Chlorid, ein Hydroxid, Hexafluorophosphat, Perchlorat oder um das Anion einer Carbonsäure, wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat.

Die erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen gemäss Formel (1) oder (2) sind bekannt oder können nach im Prinzip bekannten Verfahren durch die Reaktion von Salicylaldehyd, der gegebenenfalls die oben definierten Substituenten Z₁ oder Z₂ trägt oder zwei anellierte Ringe wie bei den Verbindungen der Formel (2) aufweist, mit Diaminen H₂N-Y-NH₂ und Umsetzung des so erhältlichen Salen-Liganden mit Mangansalzen hergestellt werden, wie dies zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldung EP-A-630 964 beschrieben worden ist.

Die Verbindungen der Formel (1) oder (2) können einzeln oder in Mischungen mit zwei oder mehreren Verbindungen der Formel (1) oder (2) eingesetzt werden. Ausserdem können sie auch zusammen mit einem oder mehreren nichtkomplexierten Salenliganden verwendet werden, beispielsweise mit solchen Liganden, die in den Verbindungen der Formel (1) oder (2) enthalten sind.

Weiterhin betrifft die Erfindung Reinigungsmittel für harte Oberflächen insbesondere Reinigungsmittel für Geschirr und unter diesen vorzugsweise solche für den Einsatz in maschinellen Reinigungsverfahren, die eine der oben beschriebenen Verbindungen der Formel (1) oder (2) als Bleichkatalysator enthalten, und ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, unter Einsatz eines derartigen Bleichkatalysators.

Die erfindungsgemässe Verwendung besteht im wesentlichen darin, in Gegenwart einer mit gefärbten Anschmutzungen verunreinigten harten Oberfläche Bedingungen zu schaffen, unter denen ein peroxidhaltiges Oxidationsmittel und der Bleichkatalysator gemäss Formel (1) oder (2) miteinander reagieren können, mit dem Ziel stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn beide Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinander treffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Bleichkatalysators zu einer gegebenenfalls reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemässe Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemässen Reinigungsmittels für harte Oberflächen, das den Bleichkatalysator und ein persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension, zur Lösung zugegeben werden, wenn ein peroxidfreies Reinigungsmittel verwendet wird.

Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wässrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, dass in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10 % Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 ppm und 5 000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an Bleichkatalysator hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad werden 0,00001 Mol bis 0,025 Mol, vorzugsweise 0,0001 Mol bis 0,02 Mol Aktivator pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, welches 0,001 Gew. % bis 1 Gew. %, insbesondere 0,005 Gew. % bis 0,1 Gew. % eines Bleichkatalysators gemäss Formel (1) oder (2) neben üblichen, mit dem Bleichkatalysator verträglichen Inhaltsstoffen enthält. Der Bleichkatalysator kann in im Prinzip bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

Die erfindungsgemässen Reinigungsmittel, die als pulver- oder tablettenförmige Feststoffe, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können ausser dem erfindungsgemäss verwendeten Bleichkatalysator im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemässen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

Ein erfindungsgemässes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe, umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglaskugeln, sowie deren Gemische enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemässen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew. %, insbesondere von 5 Gew. % bis 15 Gew. %, enthalten.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein niederalkalisches Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, dessen 1-gewichtsprozentige Lösung einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise 9 bis 10,5 aufweist, enthaltend 15 Gew. % bis 60 Gew. %, insbesondere 30 Gew. % bis 50 Gew. % wasserlösliche Builderkomponente, 3 Gew. % bis 25 Gew. %, insbesondere 5 Gew. % bis 15 Gew. % Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, welches einen Bleichkatalysator gemäss Formel (1) oder (2), insbesondere in Mengen von 0,005 Gew. % bis 0,1 Gew. %, enthält.

Als wasserlösliche Builderkomponenten insbesondere in derartigen niederalkalischen Reinigungsmitteln kommen prinzipiell alle in maschinellen Geschirreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, zum Beispiel polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, Natriumtripolyphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze sowie Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 35 Gew. %, bezogen auf das gesamte Mittel liegen. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken.

In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche
Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5 und PA 30 der Firma BASF. Zu den als CoBuilder brauchbaren Polymeren nativen Ursprungs gehören beispielsweise oxidierte Stärke,
wie zum Beispiel aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/05762 bekannt, und
Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure. Weitere mögliche
Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel
Mono- und Di-hydroxybernsteinsäure, α-Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Ausserdem
kommen als Builderkomponente die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat in
Frage. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat und vorzugsweise
Trinatiumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemässen

Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-Builder-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen.

Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Alkaliperboratmono- beziehungsweise -tetrahydrat und/oder Alkalipercarbonat in Betracht, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat insbesondere in Reinigungsmitteln für Geschirr Vorteile, da es sich besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Zusätzlich oder insbesondere alternativ können auch bekannte Peroxycarbonsäuren, zum Beispiel Dodecandipersäure oder Phthalimidopercarbonsäuren, die gegebenenfalls am Aromaten substituiert sein können, enthalten sein. Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein.

Zusätzlich zu den Bleichkatalysatoren gemäss Formel (1) oder (2) können weitere als bleichaktivierende Wirkstoffe bekannte Übergangsmetallsalze beziehungsweise -komplexe und/oder konventionelle Bleichaktivatoren, das heisst Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzo- und/oder Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind die eingangs zitierten üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N,N-diacetyl-N,Ndimethyl-harnstoff (DDU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenylsulfonate, insbesondere Nonanoyloxy- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Sucrosepolyacetat (SUPA), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen niederalkalischen maschinellen Geschirrei-

nigungsmittel die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkaicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis SiO₂ / M₂O (M = Alkaliatom) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 30 Gew. %, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird vorzugsweise ganz verzichtet. Das in den erfindungsgemässen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew. %, vorzugsweise 10 Gew. % bis 40 Gew. %, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat zu eingesetztem Hydrogencarbonat, üblicherweise wird jedoch ein Überschuss an Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, so dass das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1 : 1 bis 15 : 1 beträgt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemässer Mittel sind 20 Gew. % bis 40 Gew. % wasserlöslicher organischer Builder-, insbesondere Alkalicitrat, 5 Gew. % bis 15 Gew. % Alkalicarbonat und 20 Gew. % bis 40 Gew. % Alkalisilikat enthalten.

Den erfindungsgemässen Mitteln können gegebenenfalls auch Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Anschmutzungen, als Netzmittel und gegebenfalls im Rahmen der Herstellung der Reigungsmittel als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge kann bis zu 10 Gew. %, insbesondere bis zu 5 Gew. % betragen und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew. % bis 3 Gew.-%. Üblicherweise werden insbesondere für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C₈-C₁₄-Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 bis 4 und/oder C₁₂-C₁₄-Alkylpolyethylenglykole mit 3 bis 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide, in denen der Alkylteil bevorzugt aus

einem Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C₆-C₁₄ besteht. Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, zum Beispiel die Kombination Alkylpolyglykosid mitt Fettalkoholethoxylaten oder Glucamid mit Alkylpolyglykosiden.

Obwohl Mangankomplexe bekanntermassen der Korrosion von Silber entgegenwirken können, werden die Verbindungen der Formel (1) oder (2) in der Regel in Mengen eingesetzt, die zu gering sind, um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, so dass in erfindungsgemässen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren noch zusätzlich eingesetzt werden können, deren Wirkung durch die Verbindungen gemäss Formel (1) oder (2) verstärkt werden kann. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Disulfide, zweiwertige Phenole, dreiwertige Phenole, gegebenenfalls substituiertes Benzotriazol, Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

Zusätzlich können die erfindungsgemässen Mittel Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Pullulanasen, Cutinasen und Lipasen enthalten, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Esperase® und/oder Savinase®, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl® und/oder Duramyl®, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemässen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 2 Gew. %, insbesondere von 0,1 Gew. % bis 1,2 Gew. %, enthalten.

Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew. %, vorzugsweise etwa 0,5 Gew. % bis 4 Gew. % einer schaumunterdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffin, Parafin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisfettsäureamide und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältlicher Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemässen Mitteln sind zum Beispiel Parfümöle.

Zu den in den erfindungsgemässen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungmittel sind in den erfindungsgemässen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew. %, insbesondere von 1 Gew. % bis 15 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemässen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemässen Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew. %, insbesondere von 0,5 Gew. % bis 6 Gew. %, enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemässen festen Mittel bereitet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichkatalysator gegebenfalls später getrennt zugesetzt werden.

Erfindungsgemässe Reinigungsmittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

Die erfindungsgemässen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und der Bleichkatalysator zu rechnen sind, hergestellt werden können.

Zur Herstellung von erfindungsgemässen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Pressdrucken im Bereich von 200 • 10⁵ Pa bis 1 500 • 10⁵ Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einemn Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

Die Herstellung erfindungsgemässer Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann dadurch erfolgen, dass man in einer ersten Verfahrensstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend – gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung – die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter den Bleichkatalysator, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Erfindungsgemässe Mittel zur Reinigung von Geschirr können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geelgneter Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen in der Regel etwa 1 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

Ein maschinelles Spülprogramm wird im allgemeinen durch einige auf den Reinigungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einen Klarspülgang mit einem gebräuchlichen Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man beim Einsatz erfindungsgemässer Mittel ein völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr.

Beispiele:

Die folgenden Substanzen wurden getestet:

$$\begin{array}{c|c}
 & N - Y - N \\
\hline
O - Mn - O \\
\hline
Z_1
\end{array}$$
(1)

Substanz	Y	Z ₁	Z ₂
(101)	1,2-Cyclohexylen	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂
(102)	1,2-Ethylen	-N(C₂H₅)₂	-N(C ₂ H ₅) ₂
(103)	1,2-Ethylen	-ОН	-ОН
(104)	1,2-Ethylen	-N(CH₃)₂	-N(CH ₃) ₂
(105)	1,2-Ethylen	-н	-н
(106)	1,2-Ethylen	-OCH₃	-OCH ₃
(107)	1,3-Propylen	-N(C₂H₅)₂	-N(C ₂ H ₅) ₂
(108)	2-Methyl-1,2-propylen	-N(C ₂ H ₅) ₂	-OCH₃
(109)	2-Methyl-1,2-propylen	-N(C ₂ H ₅) ₂	-н
(110)	1,2-Phenylen	ОН	ОН

Die Verbindungen (108) und (109) haben folgende Struktur:

Ausserdem wurden die folgenden Substanzen getestet:

Substanz	Y	R ₇	•
(111)	1,2-Cyclohexylen	CH₃	
(112)	1,2-Ethylen	CH₃	•

Beispiel 1: Anschmutzungsprozedere: Ein Teesud (12g Teeblätter/Liter) wird unter Rühren bei 99° C aus Schwarztee (Marke Twinings) und Hartwasser (Gesamthärte: 18° dH) hergestellt. Man lässt fünf Minuten ziehen und filtriert den Tee. Es werden dann ca. 100 ml Tee in eine Porzellantasse gegossen. Der Tee wird 30 Minuten in den Tassen stehen gelassen. Die Tassen werden anschliessend in drei Schritten von ca. 35 ml entleert. Zwischen den Entleerungsschritten wird jeweils fünf Minuten gewartet. Die völlig entleerten Tassen werden 60 Minuten bei 70° C getrocknet.

Reinigungsprozedere: Die Tassen wurden in einem Miele G-690 D Geschirrspüler mit dem Feinprogramm bei 45°C unter Verwendung von Hartwasser gereinigt. Bei jedem Reinigungsprogramm wurden jeweils 12 mit Tee angeschmutzte Tassen gereinigt. Ausserdem befanden sich sechs Gläser mit Milchanschmutzungen, 24 saubere Teller und 60 g von einer Mischung verschiedener Lebensmittel (u. a. Spinat, Eier, Hackfleisch, Stärke)in der Maschine. Die Dosierung des Geschirrspülmittels war: 17.2 g einer phosphathaltigen Grundformulierung, 1.72g Natriumperborat-monohydrat, 0.8 g TAED und ggf. 50 ppm Katalysator (ppm bezogen auf das Metall). Nach der Reinigung wurde die Entfernung des Teebelags visuell auf einer Skala von 0 (=unverändert sehr starker Belag) bis 10 (=kein Belag) benotet. In Tabelle 1 werden die Noten für unsere Katalysatoren verglichen mit einer Referenz (nur TAED, kein Katalysator). Die in der Tabelle angegebenen Noten sind die Medianwerte aus mehreren Reinigungsprogrammen mit je 12 Tassen. Die Tabelle zeigt, dass die Noten für die erfindungsgemäss verwendeten Katalysatoren signifikant besser sind als der Referenzwert.

Tabelle 1. Noten für die Belagsentfernung

Komplex	Note
Referenz (nur TAED, kein Kat.)	1
(101)	6.25
(102)	4.75
(103)	5.25
(104)	8
(105)	10

(106)		4	
(107)		6.5	
(108)	<u> </u>	9.5	
(109)		10	
(110)		2,5	
(111)		5,75	
(112)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2,5	

Ähnliche Ergebnisse erzielt man, wenn man das Geschirrspülmittel folgender Zusammensetzung zusammen mit 50 ppm der in der obenstehenden Tabelle verwendeten Katalysatoren, 1.72g Natriumperborat-monohydrat und 0.8 g TAED verwendet.

inhaltsstoff		Gew.%	٠.
Natriumtripolyphosphat		30	
Natriumcarbonat		25	
Hydratisiertes 2.0r Silikat		18.5	
Nichtionisches Tensid		2.5	
Polymer (60 % Acrylsäure, 20 % Ma	aleinsäure, 20 % Ethylacrylat)	5	•
Protease (4% aktiv)	•	1	÷
Amylase (0.8% aktiv)		0.5	
Wasser, Natriumsulfat, etc.		Rest bis 10	0%

Beispiel 2:

10.1 mg (30 μmol) Morin-Dihydrat wurde in 1000 ml einer Boraxpufferlösung (9 mmol Di-Natriumtetraborat/Liter, pH=9.4) gelöst. Bei t= 0 Min. wurde 295 mg (2.5 mmol) Natriumperborat-monohydrat und, je nach dem, 3.4 μmol Katalysator oder 137 mg (0.6 mmol) TAED zugegeben. Über einen Zeitraum von 30 Minuten wurde bei 27° C minütlich die Extinktion E der Lösung bei 400 nm gemessen. In Tabelle 2 sind die Werte für die prozentuale Entfärbung D(t), berechnet nach D(t)=[E(0)-E(t)]/E(0)*100, angegeben.

Man erkennt, dass die Bleichwirkung in Lösung bei den Verbindungen (101) bis (104) besser ist als die von TAED, obwohl die Konzentration von TAED viel höher war. Ausserdem erkennt man, dass nach 30 Minuten eine bessere Entfärbung erreicht wird als mit der Verbindung M2.

Tabelle 2 Prozentuale Entfärbung in Abhängigkeit der Zeit

5 Minuten	15 Minuten	30 Minuten
8	33	56
40	78	83
3	23	59
52	80	83
78	83	84
	8 40 3 52	8 33 40 78 3 23 52 80

<u>Beispiel 3:</u> Arbeitet man wie im Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch als Katalysator eine äquivalente Menge der Verbindung der Formel

(113),

so erhält man ebenfalls eine gute Reinigungswirkung.

Beispiel 4: Man arbeitet wie im Beispiel 1 der EP-A-630964 beschrieben, setzt jedoch anstelle von Salicylaldehyd eine äquivalente Menge der 1:1-Mischung von Salicylaldehyd und 2-Hydroxy-4-diethylamino-benzaldehyd und anstelle von Ethylendiamin eine äquivalente Menge von 2-Amino-2-methyl-3-aminopropan ein. Danach wird wie dort beschrieben der Mangankomplex gebildet. Man erhält eine Mischung der folgenden 4 Mangankomplexe:

Arbeitet man wie im Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch als Katalysator eine äquivalente Menge dieser Mischung, so erhält man ebenfalls eine gute Reinigungswirkung.

<u>Beispiel 5</u>: Ebenfalls gute Reinigungswirkung erzielt man, wenn man statt der Mischung aus Beispiel 4 eine solche einsetzt, die lediglich die beiden letzten der aufgeführten Komplexe enthält. Diese Mischung ist durch Reinigung der Mischung der unkomplexierten Liganden aus der ersten Stufe der Herstellung gemäss Beispiel 4 zugänglich.

Patentansprüche

1. Verwendung von Mangankomplexen der Formel (1) oder (2)

$$\begin{array}{c|c}
R_5 & & & \\
N & & & \\
O - Mn - O & \\
Z_1 & & & \\
\end{array}$$
(1)

oder

worin

Y lineares oder verzweigtes Alkylen der Formel -[C(R₁)₂]_m bedeutet, wobei m eine ganze Zahl von 2 bis 8 bedeutet und R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, -CX=CX-, worin X Cyano, lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl oder Di-(lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl)-amino ist; -(CH₂)_q-NR₁-(CH₂)_q-, worin R₁ die angegebene Bedeutung hat und q 1, 2, 3 oder 4 ist; oder einen 1,2-Cyclohexylen- oder 1,2-Phenylenrest der Formel

worin R₈ Wasserstoff, CH₂OH, CH₂NH₂ oder SO₃M bedeutet, wobei M Wasserstoff, ein Alkalimetall Atom, Ammonium oder das Kation eines organischen Amins darstellt,

R_s und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₄-alkyl; lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkylene-R₂, worin R₂ OR₁, COOR₁ oder NR₃R₄ ist, unsubstituiertes Aryl oder Aryl bedeuten, das substituiert ist durch Cyano, Halogen, OR₁, COOR₁, Nitro, lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl, NR₃R₄, worin R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C₁-C₁₂-alkyl bedeuten; oder durch -N[®]R₁R₃R₄, worin R₁, R₃ und R₄ die angegebenen Bedeutungen besitzen,

R7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C1-C4-Alkyl,

 Z_1 und Z_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, C_1 - C_4 Alkoxy oder Di-(C_1 - C_4 -alkyl)amino, und

R₅ und R₆ gleichzeitig Wasserstoff sein dürfen, wenn Y 1,2-Phenylen ist.

A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht, als Katalysatoren für Reaktionen mit Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, wobei in den Verbindungen der Formel (1) nicht alle Substituenten Z₁, Z₂,

- 2. Verwendung von Komplexen der Formel (1) oder (2) als Katalysatoren für Reaktionen mit Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für Geschirr.
- 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (1) Z_1 und Z_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Dimethylamino oder Diethylamino bedeuten.
- 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (1) und (2) Y Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1-Methyl-1,2-propylen, 2-Methyl-1,2-propylen, 1,2-Cyclohexylen oder 1,2-Phenylen bedeuten.
- 5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Y Ethylen, 1,3-Propylen, 2-Methyl-1,2-propylen, 1,2-Cyclohexylen oder 1,2-Phenylen bedeuten.
- 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (1) und (2) R_5 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder unsubstituiertes Phenyl, insbesondere Wasserstoff, bedeuten.
- 7. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (2) R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl, bedeutet.

- 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der ladungsausgleichende Anionligand A in den Verbindungen der Formel (1) oder (2) Halogenid, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Perchlorat oder das Anion einer organischen Carbonsäure ist.
- 9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe, umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische, ausgewählt wird.
- 10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich einen üblichen Bleichaktivator, insbesondere TAED, einsetzt.
- 11. Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, unter Einsatz einer Verbindung der Formel (1) oder (2).
- 12. Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,001 Gew. % bis 1 Gew. %, insbesondere 0,005 Gew. % bis 0,1 Gew. % eines Bleichkatalysators gemäss Formel (1) oder (2) neben üblichen, mit dem Bleichkatalysator verträglichen Inhaltsstoffen enthält.
- 13. Reinigungsmittel gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich TAED enthält.
- 14. Niederalkalisches Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr dessen 1-gewichtsprozentige Lösung einen pH-Wert von 8 bis 11,5 aufweist, enthaltend 15 Gew. % bis 60 Gew. %, insbesondere 30 Gew. % bis 50 Gew. % wasserlösliche Builderkomponente, 3 Gew. % bis 25 Gew. %, insbesondere 5 Gew. % bis 15 Gew. % Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, dadurch gekennzeichnet dass es einen Bleichkatalysator gemäss Formel (1) oder (2), insbesondere in Mengen von 0,005 Gew. % bis 0,1 Gew. %, enthält.
- 15. Mittel nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet dass es als Bleichmittel Alkaliperboratmonohydrat, Alkaliperborattetrahydrat, Alkalipercarbonat und/oder

WO 00/11129 PCT/EP99/05699

- 22 -

Peroxycarbonsäure enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int tional Application No PCT/EP 99/05699

A CLASS IPC 7	HERCATION OF SUBJECT MATTER C11D3/39		
110 /	C1103/39		
1			•
According	to international Patent Classification (IPC) or to both national class	fileation and IPC	
	SEARCHED		
Minimum d	ocumentation searched (classification system followed by classific ${\tt C11D}$	eation symbols)	
Document	idon econohed other than minimum documentation to the extent the	are thornied in the seids of	Beroned
Bectronic o	ists base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search terms used)
	Ç 0 ₁		
		•	•
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
χ .	US 5 741 920 A (REINEHR DIETER	ET AL)	12
·	21 April 1998 (1998-04-21)	•	
	examples 3—6,25		
X	EP 0 693 550 A (CIBA GEIGY AG)		1-6,8,9,
^	24 January 1996 (1996-01-24)		12
	examples 7,9-12,27		
v			4.0
Χ.	EP 0 630 964 A (CIBA GEIGY AG) 28 December 1994 (1994–12–28)		12
	cited in the application		· .
	examples 3-6,17-25	·	
X	WO 97 07191 A (HENKEL KGAA ;BLUM (DE); NITSCH CHRISTIAN (DE); JES	CHKE PETE)	1-6,8-15
	27 February 1997 (1997-02-27)	OURE TETE	
	cited in the application		
	claims 1-15	·	
		-/	
		<u></u>	
X Furth	er documents are seted in the continuation of box C.	Patent family members are listed in	n annex.
• Special cat	egories of cited documents :	T later document published after the inter	retional Chry data
	nt defining the general state of the art which is not	or priority date and not in conflict with to cited to understand the principle or the	he. application but
•	rred to be of particular relevance ocument but published on or after the international	Invention "X" document of particular relevance; the old	
filing de	ite it which may throw doubts on priority claim(e) or	carnot be considered novel or carnot is involve an inventive step when the door	be considered to
which is	cited to establish the publication date of enother or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the cle	almed invention
	nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an invo document is combined with one or mor	e other such docu-
"P" documer	t published prior to the international filling date but	ments, such combination being obvious in the art.	
	in the priority date claimed	"&" document member of the same paters to	
utite of the &	ctual completion of the international search	Date of mailing of the international sear	ch report
_ 22	December 1999	11/01/2000	
Name and ma	alling address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 Ni. – 2280 HV Rijewijk		
	Tel. (431-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (431-70) 340-3016	Ainscow, J	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tri tional Application No PCT/EP 99/05699

		PCT/EP 99	0/05699			
	Number 1 DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	,	Relevant to claim No.			
A	GB 2 306 472 A (CIBA GEIGY AG) 7 May 1997 (1997-05-07) claims 1-3,8-35,43		1-15			
P,X	EP 0 902 083 A (CIBA GEIGY AG) 17 March 1999 (1999-03-17) claims 15-18,22-25; example 1		12			
1						
		·	mar v su nava mar i sari.			
		·				
		·				
			• .			
		. [· · · ·			
			•			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In Alional Application No PCT/EP 99/05699

Patent document cited in search repo	rt .	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5741920	A	21-04-1998	AT.	169330 T	15-08-1998
			AU	671739 B	05-09-1996
			. AU	6481794 A	22-12-1994
			BR	9402452 A	24-01-1995
			CA	2126167 A	20-12-1994
			DE	69412188 D	10-09-1998
•			DE	69412188 T	11-03-1999
			EP	0630964 A	28-12-1994
			ËS	2121174 T	16-11-1998
			GB	2279074 A,B	21-12-1994
			JP	7026291 A	27-01-1995
			US	5462564 A	31-10-1995
	4 t ₁₄			3402304 A	21-10-1995
EP 0693550	A	24-01-1996	AU	688520 B	12-03-1998
	•		AU	2711195 A	01-02-1996
	•		BR	9503400 A	27 – 02–19 9 6
		•	. CA	2154242 A	22-01-1996
			GB	2291440 A,B	24-01-1996
		·	GB	2325001 A	11-11-1998
		•	JP	8067687 A	12-03-1996
<u> </u>			US	5965506 A	12-10-1999
EP 0630964	A	28-12-1994	AT	169330 T	15-08-1998
			AU	671739 B	05-09-1996
		•	AU	6481794 A	22-12-1994
	•		BR	9402452 A	24-01-1995
			CA	2126167 A	20-12-1994
		•	DE	69412188 D	10-09-1998
			DE	69412188 T	11-03-1999
	•	•	ES	2121174 T	16-11-1998
			GB	2279074 A,B	21-12-1994
•	•		JP	7026291 A	27-01-1995
			US	5462564 A	31-10-1995
· · ·		· · ·	US	5741920 A	21-04-1998
W0 9707191	A	27-02-1997	DE	19529904 A	20-02-1997
			ΕP	0846156 A	10-06-1998
OD 0206470		07 05 1007		7007006 4	
GB 2306472	Α	07-05-1997	AU	7287296 A	07-05-1997
•			WO	9714779 A	24-04-1997
			EP	0876464 A	11-11-1998
EP 0902083	A	17-03-1999	AU	8318498 A	25-03-1999
•			CA	2246551 A	09-03-1999
			CN	1210919 A	17-03-1999
			JP	11171893 A	29-06-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tionales Aktenzeichen PCT/EP 99/05699

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C11D3/30

Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüsstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11D IPK 7

Recherchierte aber nicht zum Mindestprütstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsuttierte elektronische Datenbenk (Name der Datenbenk und evti. verwendete Suchbegitfle)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir, Anspruch Nr.
X	US 5 741 920 A (REINEHR DIETER ET AL) 21. April 1998 (1998-04-21) Beispiele 3-6,25	12
X	EP 0 693 550 A (CIBA GEIGY AG) 24. Januar 1996 (1996—01—24) Beispiele 7,9—12,27	1-6,8,9, 12
x	EP 0 630 964 A (CIBA GEIGY AG) 28. Dezember 1994 (1994-12-28) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 3-6,17-25	12
X	WO 97 07191 A (HENKEL KGAA ;BLUM HELMUT (DE); NITSCH CHRISTIAN (DE); JESCHKE PETE) 27. Februar 1997 (1997–02–27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1–15	1-6,8-15
1		1

X	Weltere Veröffentlichungen eind der Fortsetzung von Fekentnehmen	i C zu
• Beec	ndere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen	:

Siehe Anhang Patentfamille

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteree Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internetionalen Anmeldedatum veröffentlicht worden lat
- Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werde soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie inspruch zwelfelheit ereungeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenberung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnehmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedalum, aber nach dem beanspruchten Prioritätedatum veröffentlicht worden ist
- Spittere Veröffertlichung, die nach dem Internationalen Armeidedatum oder dem Prioritätsdetum veröffentlicht worden ist und mit der Armeidung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundelle Theorie angegeben ist
- Veröffertlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfin kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderlacher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wern die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "å" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben Patentfamilie ist
- Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

22. Dezember 1999

11/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Bevolimilahtigter Bedlensteter

Europēlachee Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Fijmelk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3018

Ainscow, J

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int tionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/05699

6.5	-1 440 METATION AND TO THE TOTAL CONTROL OF THE TOTA	9/05699						
	ING) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN							
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	Betr. Anspruch Nr.						
	GB 2 306 472 A (CIBA GEIGY AG) 7. Mai 1997 (1997-05-07) Ansprüche 1-3,8-35,43	1-15						
P,X	EP 0 902 083 A (CIBA GEIGY AG) 17. März 1999 (1999–03–17) Ansprüche 15–18,22–25; Beispiel 1		12					
	Co.							
ſ								
.]								
			1 .					
1								
•		•						
			·					
		•						
j			·					
·		•						
.		·						
			:					
1								
			•					
1.			·					
1	•		•					
.								
			•					

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlicht... "jen., die zur selben Patentfamilie gehören

Inte onales Aktenzeichen PCT/EP 99/05699

lm Recherchenberl ngeführtes Patentdok		Datum der Veröffentlichung	. 1	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5741920	Α	21-04-1998	AT	169330 T	15-08-1998
			AU	671739 B	05-09-1996
		-	· AU	6481794 A	22-12-1994
			BR	9402452 A	24-01-1995
		•	CA	2126167 A	20-12-1994
			DE	69412188 D	10-09-1998
		•	DE	69412188 T	11-03-1999
			EP	0630964 A	28-12-1994
		•	ES	2121174 T	16-11-1998
			GB	2279074 A,B	21-12-1994
		•	JP	7026291 A	27-01-1995
			US	5462564 A	31-10-1995
EP 0693550	A	24-01-1996	AU	688520 B	12-03-1998
	·		AU	2711195 A	01-02-1996
			BR	9503400 A	27-02-1996
-		•	CA	2154242 A	22-01-1996
			GB	2291440 A,B	24-01-1996
. •			GB	2325001 A	11-11-1998
			JP	8067687 A	12-03-1996
			US	5965506 A	12-10-1999
EP 0630964	Α,	28-12-1994	AT	169330 T	15-08-1998
. 4 *			AU	671739 B	05-09-1996
9 9			AU Br	6481794 A	22-12-1994 24-01-100F
		•	DK CA	9402452 A 2126167 A	24-01-1995 20-12-1004
			DE	69412188 D	20-12-1994 10-09-1998
4.			DE	69412188 T	11-03-1999
			ES	2121174 T	16-11-1998
			GB	2279074 A,B	21-12-1994
			JP	7026291 A	27-01-1995
			US	5462564 A	31-10-1995
		· .	ÜŠ	5741920 A	21-04-1998
WO 9707191	A	27-02-1997	DE	19529904 A	20-02-1997
			EP	0846156 A	10-06-1998
GB 2306472	A	07-05-1997	AU	7287296 A	07-05-1997
			WO	9714779 A	24-04-1997
		·	EP	0876464 A	11-11-1998
EP 0902083	A	17-03-1999	AU	8318498 A	25-03-1999
			CA	2246551 A	09-03-1999
			CN	1210919 A	17-03-1999
			JP	11171893 A	29-06-1999